

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-198304

(43)Date of publication of application : 27.07.1999

(51)Int.Cl.

B32B 27/30
 B29C 51/14
 B32B 27/32
 B32B 27/34
 B65D 1/09
 // B29K 29:00
 B29L 9:00

(21)Application number : 10-008390

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 20.01.1998

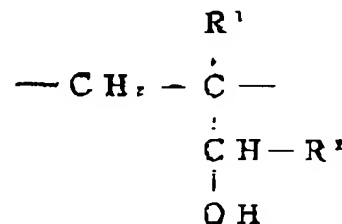
(72)Inventor : HAYASHI NAHOTOSHI
IKEDA KAORU

(54) THERMOFORMING MULTILAYER STRUCTURE AND THERMOFORMED VESSEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the gas barrier properties under highly humid conditions, steam barrier properties, melt formability and transparency of a structure by a structure wherein a layer made of a gas barrier resin including a specified amount of a constitutional repeating unit representing by a specified constitutional formula and a layer made of thermoplastic resin excluding the above- mentioned resin are provided.

SOLUTION: This thermoforming multilayer structure has a layer made of a gas barrier resin including 30 mol.% or more of a constitutional repeating unit represented by a formula, in which R1 represents a 1-2C alkyl group and R2 represents a hydrogen atom or a 1-3C alkyl group, and a layer made of a thermoplastic resin excluding the above-mentioned resin. Further, as the thermoplastic resin, a polyolefin, a polystyrene or a polyamide is employed. Furthermore, a layer made of a bonding resin may well be provided between the layer made of the gas barrier resin and the layer made of the thermoplastic resin. In this case, as the bonding resin, a polyolefin modified by an unsaturated carboxylic acid or by its anhydride is employed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-198304

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) IntCl ⁴	識別記号	F I	
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	Z
			B
B 2 9 C 51/14		B 2 9 C 51/14	
B 3 2 B 27/32		B 3 2 B 27/32	C
27/34		27/34	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-8390

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月20日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 林 七歩才

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 池田 薫

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

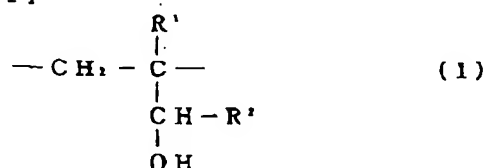
(54) 【発明の名称】 熱成形用多層構造体および熱成形容器

(57) 【要約】

【課題】 ガスバリア性、特に高湿度下におけるガスバリア性に優れ、かつ水蒸気バリア性、熔融成形性、透明性にも優れた熱成形用多層構造体、およびそれを熱成形してなる熱成形容器を得ること。

【解決手段】 下記の式(1)で示される繰り返し構成単位を30モル%以上含むガスバリア性樹脂からなる層およびそれ以外の熱可塑性樹脂からなる層を有する熱成形用多層構造体。

【化1】



(式中、R¹は炭素数1～2のアルキル基、R²は水素原子または炭素数1～3のアルキル基をそれぞれ表す。)

(2)

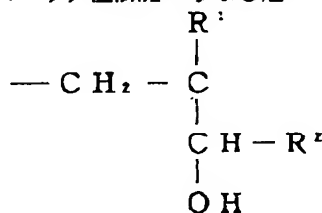
特開平11-198304

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の式(1)で示される繰り返し構成単位を30モル%以上含むガスバリア性樹脂からなる層*



(式中、R¹は炭素数1～2のアルキル基、R²は水素原子または炭素数1～3のアルキル基をそれぞれ表す。)

【請求項2】 熱可塑性樹脂がポリオレフィン、ポリスチレンまたはポリアミドである請求項1記載の熱成形用多層構造体。

【請求項3】 ガスバリア性樹脂からなる層と熱可塑性樹脂からなる層の間に接着性樹脂からなる層を有する請求項1または2に記載の熱成形用多層構造体。

【請求項4】 接着性樹脂が不飽和カルボン酸またはその無水物で変成したポリオレフィンである請求項3記載の熱成形用多層構造体。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の熱成形用多層構造体を熱成形してなる熱成形容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリア性、特に高湿度下におけるガスバリア性に優れ、かつ水蒸気バリア性、熔融成形性、透明性にも優れた熱成形用多層構造体、およびそれを熱成形してなる熱成形容器に関する。

【0002】

【従来技術】現在、酸素等のガスを遮断する性能(ガスバリア性)の特に優れた樹脂からなるガスバリア性樹脂は、食品・医薬品等を内容物とする包装材料の分野を中心に幅広く使用されている。かかるガスバリア性樹脂を用いた包装容器の形態は多様であり、中でもガスバリア性樹脂層を有する多層体を熱成形して得られる容器は広く用いられており、フィルム状の薄いものとしてもあるいは比較的厚いシート状のものとしても用いられている。かかるガスバリア性が特に優れた樹脂材料としては、エチレン-ビニルアルコール共重合体(以下EVOHと略記することがある)を代表とするビニルアルコール系重合体、塩化ビニリデン系重合体(以下PVDCと略記することがある)、アクリロニトリル系重合体(以下PANと略記することがある)等が知られている。

【0003】EVOHは低湿度下で高いガスバリア性を有し、熔融成形、特にポリオレフィン等との共押出成形も可能である。しかし、高湿度下ではガスバリア性が低下する欠点があるため、用途および使用形態に制限があった。例えばジュース容器等の保香性が重要な分野では

* およびそれ以外の熱可塑性樹脂からなる層を有する熱成形用多層構造体。

【化1】

(1)

EVOHが最内層で使用される場合が多いが、EVOHの高湿度下でのバリア性が不十分であるため、EVOH層を中間層にも使用する必要がありコストアップになっている。また水蒸気バリア性に欠ける欠点があるため、多くの用途において、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン等の比較的水蒸気バリア性の良好な材料との多層体として使用する必要がある。さらに高度な水蒸気バリア性が要求される場合、使用困難な場合もある。

20 【0004】PVDCは、EVOHと異なりガスバリア性の湿度依存性が小さいため、高湿度下でも高いガスバリア性を示し、水蒸気バリア性も良好である。しかし、熱安定性が非常に悪いため、熔融成形を行うためには塩化ビニル等との共重合あるいは可塑剤の添加が必要となる。しかし、このような熔融成形可能なPVDCコポリマーは一般的にEVOHに比べガスバリア性が劣るので、高度なガスバリア性が必要な分野では前記共重合や可塑剤の添加を控えたPVDCがエマルジョンコート法や溶液コート法によりフィルム等にコーティングされて用いられている。しかし、これらの方法ではバリア層の厚みは限られるので、高いガスバリア性が要求される分野への適応は難しい。

30 【0005】PANホモポリマーはガスバリア性に優れたものの融点が非常に高いため、熔融成形が困難である。また熔融成形可能なコポリマーは一般的にEVOHに比べてガスバリア性に劣る。

40 【0006】また、EVOH、PVDCおよびPANは、いずれも厚みが増すと透明性が悪化し白濁するという課題があり、更にPVDCやPANは、光や熔融成形時等の熱により黄色に着色するという課題がある。これらの課題は共重合することにより軽減できることが知られているが、併せてガスバリア性が悪化するので、結局のところ高湿度下においてもガスバリア性に優れ、かつ熔融成形性にも優れたガスバリア性樹脂の開発が長らく囑望され、今日に至っている。

50 【0007】一方、ポリアリルアルコール、ポリメタアリルアルコール等に代表されるアリルアルコール類を繰り返し構成単位とする重合体については公知であり、米国特許第2455722号、同2467105号、同3285897号、同3666740号(特公昭47-4

(3)

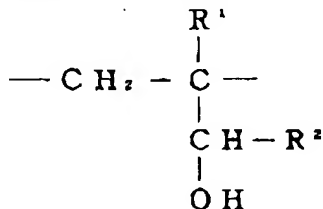
特開平11-198304

3

0308)、同4125694号、英国特許第854207号等に示すような重合方法の出願がなされている。

【0008】これらの重合方法に関する出願の中には、アリルアルコール系重合体の用途についても記載されているが、かかる重合体が極めて良好なガスバリア性を有することについての記載は全く認められていない。例えば米国特許第4125694号では、「コーティング剤、接着剤、にじみ防止剤、成形用粉体、塗料、ラッカー、積層体、充填剤、分散剤、樹脂製品中間体 (coating agents, adhesives, impregnants, molding powders, paints, varnishes, laminates, fillers, in dispersions, and as intermediate in resin production)」といった用途が羅列されているのみであり、高度なガスバリア性が要求されるような用途、特に熱成形容器について用いることについて記載されていない。さらに、アリルアルコール系重合体のなかで、もっとも代表的な重合体であるポリアリルアルコールでは本発明の目的が達成されず、本願クレーム中式(1)のR¹が水素原子でなく特定のアルキル基であるときに限って本発明の目的が達成されることについては全く記載されておらず、示唆もされていない。

【0009】また、特表平8-508065号公報(WO95/12624)には、ビニルアルコール系あるいはアリルアルコール系単量体を構成単位とする重合体を高湿度下での酸素透過性が特定値以下である包装材料として用いることについて記載されている。しかしながら、アリルアルコール系重合体としては、本願クレーム中式(1)のR¹が水素原子であるものを用いることが必須要件になっており、R²が水素原子でなく特定のアルキル基であるものについて全く記載されていない。さらに、アリルアルコール単位に代えてビニルアルコール*



【0014】(式中、R¹は炭素数1~2のアルキル基、R²は水素原子または炭素数1~3のアルキル基をそれぞれ表す。)

【0015】このとき、熱可塑性樹脂がポリオレフィン、ポリスチレンまたはポリアミドである事が好適である。また、ガスバリア性樹脂からなる層と熱可塑性樹脂からなる層の間に接着性樹脂からなる層を有することも好適であり、接着性樹脂が不飽和カルボン酸またはその無水物で変成したポリオレフィンであることがより好適

4

*単位を用いることの方が好適であるとされており、実施例においてもEVOHの水酸基の一部を芳香族カルボン酸でアシル化することで高湿度下での酸素バリア性を向上させる例のみが記載されているにすぎず、本願発明とは課題解決の手段が全く異なっているものである。

【0010】さらに、Polymer Bulletin, 3 (10), pp 521-528, 1980等の文献に、立体構造がアイソタクチックまたはシンジオタクチックに規制されたポリメタアリルアルコールの記載があるが、ガスバリア性については記載も示唆も認められない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来のガスバリア性樹脂の中で、ガスバリア性と溶融成形性とを両立できる点からEVOHが優れているが、さらにガスバリア性を上げることにより、ガスバリア層の厚みの低減によるコストダウンや厚みむらの影響の低減が望まれている。また高湿度下におけるガスバリア性や水蒸気バリア性の改善により使用範囲や使用形態を拡大したいという要求もある。しかして、本発明の目的は高湿度下におけるガスバリア性、水蒸気バリア性、溶融成形性および透明性に優れたガスバリア性樹脂およびそれからなる層を含む多層構造体を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、下記の式(1)で示される繰り返し構成単位を30モル%以上含むガスバリア性樹脂からなる層およびそれ以外の熱可塑性樹脂からなる層を有する熱成形用多層構造体を提供することによって達成される。

【0013】

【化2】

(1)

である。さらにこれらの熱成形用多層構造体を熱成形してなる熱成形容器も本発明の好適な態様である。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のガスバリア性樹脂は、下記の式(1)で示される繰り返し構成単位を30モル%以上含む樹脂からなるものである。

【0017】

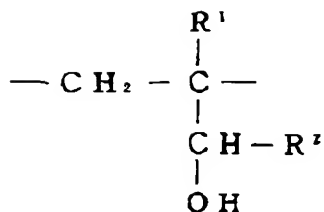
【化3】

(4)

特開平11-198304

6

5



(1)

【0018】(式中、R¹は炭素数1～2のアルキル基、R²は水素原子または炭素数1～3のアルキル基をそれぞれ表す。)

【0019】R¹はメチル基、エチル基から選ばれる置換基を意味し、これらのなかでも、ガスバリア性の観点からメチル基が最適である。R²は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選ばれる置換基を意味し、これらのなかでも、ガスバリア性の観点から水素原子が最適である。これらの置換基の炭素数が前記値を上回るとガラス転移点の低下を来し、ガスバリア性が低下するとともに剛性(stiffness)が低下する。

【0020】樹脂中の上記構造単位の含有量は30モル%以上にする必要があり、45～100モル%の範囲がより好ましい。さらに好ましくは70～100モル%であり80～100モル%の範囲が最適である。上記構造単位の含有量が前記範囲を下回るとガスバリア性に劣る。また、R¹および/またはR²が異なる上記構造単位を2種類以上含有していても良い。この場合、樹脂中の構造単位の含有量はその合計である。

【0021】上記構造単位以外の共重合成分としては、性能に大きく悪影響を及ぼさない限り特に制限はない。共重合成分の具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等のオレフィン系単量体、ブタジエン、イソプレン等のジエン系単量体、スチレン、α-メチルスチレン等の芳香族置換ビニル系単量体、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート等のアクリル系単量体、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル系単量体、塩化ビニル、弗化ビニル等のハロゲン化ビニル系単量体、塩化ビニリデン、弗化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリロニトリル系単量体、マレイイミド、N-メチルマレイイミド、マレイン酸ジメチル等のマレイン酸誘導体系単量体等が挙げられる。

【0022】共重合成分を含む場合は、共重合の方法としてはランダム共重合あるいは交互共重合のいずれでもよいが、共重合成分が多い場合(共重合成分量約30モル%以上)は、ガスバリア性の点から交互共重合性が高いことが好ましい。交互共重合性が高い場合、式

(1)で示される構造単位の含有量は45～60モル%

の範囲が好ましい。

【0023】また、樹脂の立体規則性は特に限定されるものではないが、シンジオタクティックあるいはアイソタクティックに規制されることでガスバリア性がさらに改善されるので好ましい。この場合、トライアド表示で60モル%以上シンジオタクティックあるいはアイソタクティックに規制されることが好ましい。より好適には80モル%以上規制されていることが好ましい。ただし、一般的に立体規則性を規制した樹脂を製造することは容易でなかったり、コスト高になったりするので、用途に応じてアタクチックの樹脂と使い分けることが好ましい。

【0024】本発明のガスバリア性樹脂に用いられる樹脂の固有粘度としては、30℃、メタクレゾール中で測定した値として、0.1～3dl/gの範囲が好ましく、0.2～2dl/gの範囲がより好ましく、0.3dl/g～1.5dl/gの範囲が最も好ましい。固有粘度が小さすぎる場合、十分な強度が得られない。また、固有粘度が大きすぎる場合、熔融成形が困難になり、溶液コート法によるフィルム化しなくなる。

【0025】ガスバリア性樹脂に用いられる樹脂の固有粘度を前記範囲に調節する方法としては、樹脂の重合度を調節する方法の他に、特開昭60-144304号公報等に記載のビニルメトキシシラン等のケイ素含有オレフィン系不飽和単量体を必要に応じて共重合する方法等を例示できる。

【0026】本発明のガスバリア性樹脂に用いられる樹脂の絶乾時のガラス転移点を45～95℃、好ましくは50～90℃、更に好ましくは55～85℃に設定することが剛性および引張強度等の力学的性能を向上させる上で好ましい。ガラス転移点が前記範囲を下回ると剛性等に劣り、またガラス転移点が前記範囲を上回ると落下強度、耐衝撃性等に劣る。

【0027】またガスバリア性樹脂に用いられる樹脂の20℃、85%RHにて状態調節したときのガラス転移点を20℃以上、好ましくは25℃以上、更に好ましくは30℃以上に設定することが高湿度下でのガスバリア性を改善する上で好ましい。

【0028】本発明で用いられるガスバリア性樹脂の20℃、65%RHにおける飽和吸湿率を0.5～15重量%、好ましくは1.0～10重量%、更に好ましくは1.5～6重量%に設定することが、落下強度や耐衝撃性を改善する上で良い。飽和吸湿率が前記範囲を下回る

7

と、落下強度や耐衝撃性に劣り、飽和吸湿率が前記範囲を上回ると剛性及びガスバリア性に劣る。

【0029】ガスバリア性樹脂に用いられる樹脂のガラス転移点および／または飽和吸湿率を前記範囲に調節する方法としては、樹脂の R^1 及び R^2 を適宜選択する方法、樹脂の立体規則性を調節する方法、共重合可能なモノマーとの共重合による方法及び共重合の場合にはランダム共重合性／交互共重合性を調整する方法等を例示することができる。これらを適宜組み合わせることにより容易にガラス転移点を調節することができる。

【0030】本発明のガスバリア性樹脂の20℃、相対湿度100%における酸素透過度は、 $30\text{ml} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $20\text{ml} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、さらに好ましくは $10\text{ml} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、最適には $5\text{ml} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である。 $30\text{ml} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ より大きい時には、高湿度下で用いられる用途で使うことができない場合がある。

【0031】また、本発明のガスバリア性樹脂の20℃、相対湿度65%における酸素透過度は $10\text{ml} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\text{ml} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、さらに好ましくは $2\text{ml} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、最適には $1\text{ml} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である。

【0032】さらに、本発明のガスバリア性樹脂の40℃、相対湿度90%における透湿度は $30\text{g} \cdot 30\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $20\text{g} \cdot 30\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $10\text{g} \cdot 30\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。 $30\text{g} \cdot 30\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ より大きい時には、用途によってはポリオレフィン等に代表される透湿度の小さい樹脂からなる層と積層して用いなければならない場合がある。

【0033】上記のような酸素透過度あるいは透湿度の調節は、ガスバリア性樹脂を構成する樹脂の前記式

(1)における R^1 及び R^2 を適宜選択する方法、立体規則性を調節する方法、共重合を施す方法およびガスバリア性樹脂を構成する樹脂を延伸配向させる方法を例示することができる。

【0034】本発明のガスバリア性樹脂に用いられる樹脂の製造方法としては、特に限定されるものではなく、従来の技術に挙げたような方法も含め各種の方法を採用することができる。主な方法として、下記の製法が挙げられる。

第一の製法：下記の式(2)で示される単量体を重合後、還元することにより製造される。

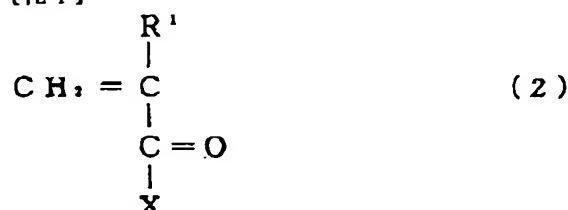
【0035】

(5)

特開平11-198304

8

【化4】



【0036】(式中、 R^1 はメチル基またはエチル基、 X はアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基をそれぞれ表す。)

【0037】上記の単量体の具体例としては、メタクリル酸、2-エチルアクリル酸等のアクリル酸誘導体；メタクリル酸メチル、2-エチルアクリル酸メチル等のアクリル酸エステル誘導体；メタクロレイン、2-エチルアクロレイン等のアクロレイン誘導体；イソプロベニルメチルケトン、イソプロベニルエチルケトン、イソプロベニルプロピルケトン、イソプロベニルイソプロピルケトン等のビニルケトン誘導体が挙げられる。

【0038】上記の単量体は、ラジカル重合、アニオン重合等の公知の重合法によって重合できる。ラジカル重合の開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4'-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4'-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤；イソブチルパーオキサイド、ジ- n -プロピルパーオキシジカーボネート、 t -ブチルパーオキシジバレート等の過酸化化合物系開始剤が挙げられる。このときの重合温度は特に制限なく、通常、室温～100℃程度の温度範囲で重合を行う。またアニオン重合の条件としては、開始剤として、ブチリチウム、水素化リチウムアルミニウム、メチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムクロライド、トリフェニルメチルカルシウムクロライド等の塩基性のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属誘導体を開始剤として用い、通常、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル等の非プロトン性溶媒を溶媒として用い、-100℃～室温程度の低温で重合を行う。さらに前記の重合条件を適切に選択することにより、立体構造がアイソタクチックあるいはシンジオタクチックに規制された重合体を得ることもできる。例えば、トリフェニルメチルカルシウムクロライドやビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)サマリウムメチル等を開始剤として用いてメチルメタクリレートの重合を行った場合、シンジオタクチックに規制されたポリメチルメタクリレートが得られ、水素化リチウムアルミニウムを開始剤として用いてメチルメタクリレートの重合を行った場合、アイソタクチックに規制されたポリメチルメタクリレートが得られる。

【0039】得られた重合体の還元法としては、水素化

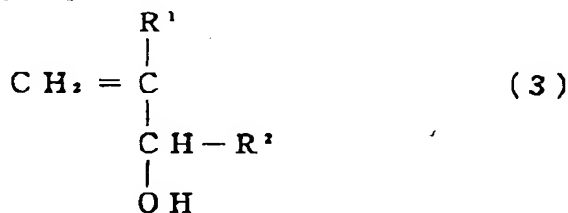
9

リチウムアルミニウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、ジボラン等の金属水素化物を還元剤として用いる方法、ルテニウム系、ロジウム系、ニッケル系、パラジウム系、白金系等の遷移金属触媒により水素添加を行う方法が挙げられる。還元反応溶媒としては、重合体の溶解性および還元剤との反応性を考慮して適宜選ばれる。その例としては、テトラヒドロフラン、N-メチルモルホリン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメトキシエタン、メタノール、エタノール、プロパノール等が挙げられる。還元反応温度としては、室温～200℃の範囲で通常選ばれ、50℃～150℃の範囲が好適である。なお、前述の立体構造がアイソタクチックあるいはシンジオタクチックに規制された重合体を還元した場合に、立体構造が制御された還元重合体を得られる。

【0040】第二の製法：下記の式(3)で示される構造のアリルアルコール類の重合によって製造される。

【0041】

【化5】



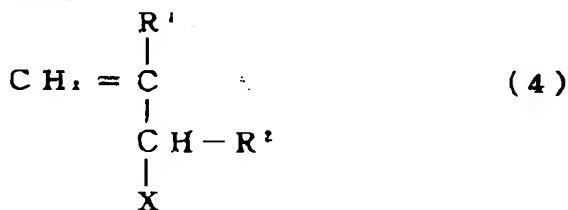
【0042】(式中、R¹は炭素数1～2のアルキル基、R²は水素原子または炭素数1～3のアルキル基をそれぞれ表す。)

【0043】上記アリルアルコール類の重合法としては、特に制限はないが、例えば、米国特許3285897、同3666740(特公昭47-40308)、英国特許854207等に記載されている。

【0044】第三の製法：下記の式(4)で示される構造のアリルハライド誘導体の重合後、ハロゲン原子を水酸基に化学的に変換することにより得られる。

【0045】

【化6】



【0046】(式中、R¹は炭素数1～2のアルキル基、R²は水素原子または炭素数1～3のアルキル基、Xはハロゲン原子をそれぞれ表す。)

【0047】上記第三の製造法としては、例えば米国特許4125694号に記載されている。

(6)

特開平11-198304

10

【0048】本発明のガスバリア性樹脂は、その効果が相なわれない範囲で他の熱可塑性樹脂がブレンドされていてもよい。このような熱可塑性樹脂の例として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル類、ポリカプロラクタム(6-ナイロン)、ポリラウロラクタム(12-ナイロン)、ポリヘキサメチレンジバミド(6, 6-ナイロン)等のポリアミド類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン等が挙げられる。またブレンドする樹脂の量としては、通常50重量%以下の範囲である。

【0049】また、本発明のガスバリア性樹脂は、必要に応じて各種の添加剤が配合されていてもよい。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、フィラー、あるいは他の高分子化合物を挙げることができ、これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲でブレンドすることができる。添加剤の具体的な例としては次のようなものが挙げられる。

【0050】酸化防止剤：2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチルフェノール)等。

【0051】紫外線吸収剤：エチレン-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等。

【0052】可塑剤：フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等。

帯電防止剤：ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化ポリオレフィン類、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等。

滑剤：エチレンビスステアロイルアミド、ブチルステアレート、高級脂肪酸金属塩等。

着色剤：カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、ベンガラ等。

充填剤：グラスファイバー、アスベスト、バラストナイ

11

ト、ケイ酸カルシウム、重母、酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化ケイ素等。

【0053】本発明の熱成形用多層構造体は、上記ガスバリア性樹脂からなる層およびそれ以外の熱可塑性樹脂からなる層を有するものである。

【0054】本発明でいう熱成形とは、フィルムあるいはシート等を加熱して軟化させた後に、金型形状に成形することをいう。成形方法としては、真空あるいは圧空を用い、必要によりさらにブラグを併せ用いて金型形状に成形する方法（ストレート法、ドレープ法、エアスリップ法、スナップバック法、ブラグアシスト法など）やプレス成形する方法などが挙げられる。成形温度、真空度、圧空の圧力または成形速度等の各種成形条件は、ブラグ形状や金型形状または原料フィルムやシートの性質等により適当に設定される。

【0055】成形温度は特に限定されるものではなく、成形するのに十分なだけ樹脂が軟化する温度であればよいが、原料フィルムやシートによってその好適な温度範囲は異なる。例えば、フィルムを熱成形する際には、加熱によるフィルムの溶解が生じたり、ヒーター板の金属面の凹凸がフィルムに転写したりするほど高温にはせず、一方賦形が十分でない程低温にしないことが望ましく、具体的にはフィルム温度が50～120℃、好適には80～110℃、より好適には70～100℃が示される。一方、フィルムより厚みの大きいシートを熱成形する際にはフィルムの場合より高温でも成形が可能な場合があり、130～180℃の温度範囲で成形が行われる。

【0056】本発明の熱成形容器はフィルムあるいはシートの平面に凹部を形成した形の3次元状に熱成形されてなる容器である。凹部の形状は内容物の形状等に対応して決定される。

【0057】本発明の熱成形用多層構造体において、ガスバリア性樹脂と積層する熱可塑性樹脂としては特に制限はないが、ガスバリア性樹脂の片面又は両面にポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル及びポリウレタンの群より選択された少なくとも一種の熱可塑性樹脂からなる層を積層することが好ましい例として挙げられる。

【0058】ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン、エチレン-プロピレン共重合体等；ポリアミドとしては、ポリカプロラクタム（6-ナイロン）、ポリラウリラクタム（12-ナイロン）、ポリヘキサメチレンアジバミド（6, 6-ナイロン）等；ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等；ポリスチレンとしては、ポリスチレン（GPPS）、ハイインパクトポリスチレン（HIPS）、スチレン-ブタジエン共重合体（SB）、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体（ABS）等がそれぞれ

(7)

特開平11-198304

12

れ代表的なものとして挙げられる。

【0059】これらのなかでも、ポリオレフィン、ポリスチレンまたはポリアミドを積層することが好適である。

【0060】ポリオレフィンとしては、特に限定されるものではないが、高密度もしくは低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1などの単独重合体、およびエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンなどから選ばれた α -オレフィン同士の共重合体あるいは α -オレフィンと他の共重合体成分との共重合体があげられる。これら α -オレフィン以外の共重合成分としては、ジオレフィン、N-ビニルカルバゾール、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、ビニルエーテル、などのビニル化合物、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、そのエステルおよびその酸無水物あるいはこれらにヒドロキシル基またはエポキシ基を付加したものなどがあげられる。例えばグラフト可能なモノマーとポリオレフィンとの共重合体や α -オレフィン/ α 、 β -不飽和カルボン酸共重合体とイオン性金属化合物との反応物であるアイオノマー樹脂などの各種の共重合体などを用いることもできる。なかでも、ポリプロピレン、ポリエチレンが特に好適なものとして挙げられる。特にポリプロピレンは、比較的厚いシート状の熱成形容器として用いる際に、成形性、経済性、形態保持性等観点から好適である。これらのポリオレフィン系樹脂はそれぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を混合して用いることもできる。かかるポリオレフィンは、成形性、ヒートシール性が良好であり、経済的でありしかも防湿性にも優れる点から好ましく積層される。

【0061】また、ポリスチレンとしては、スチレンの単独重合体のみならず、スチレン以外の単量体成分を少量共重合したものや、スチレン以外の単量体を重合してなる樹脂を少量ブレンドしたものであってもよく、スチレン成分が80重量%以上であればよい。したがって、本発明のポリスチレンには少量のゴム成分を含むいわゆるHIPS（ハイインパクトポリスチレン）も含まれる。かかるポリスチレンは剛性が高いことから、薄肉で形態保持が可能である。また光沢性に優れていることから、透明または不透明の場合にかかわらず優れた外観の成形品を得ることができる。さらにスチレンの単独重合体は透明性に優れておりこれを用いた容器では内容物の視認性に優れる。

【0062】また、ポリアミド樹脂も特に限定されるものではないが、例えば、ポリカプロアミド（ナイロン-6）、ポリウンデカンアミド（ナイロン-11）、ポリラウリラクタム（ナイロン-12）、ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン-6, 6）、ポリヘキサメチ

13

レンセバカミド(ナイロン-6, 12)の如き単独重合体、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体(ナイロン-6/12)、カプロラクタム/アミノウンデカン酸共重合体(ナイロン-6/11)、カプロラクタム/ ω -アミノノナン酸共重合体(ナイロン-6/9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート共重合体(ナイロン-6/6, 6)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン-6/6, 6/6, 12)の如き共重合体などがあげられる。これらのポリアミド系樹脂は、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。かかるポリアミド樹脂は、比較的厚みの薄い熱成形容器を成形する際に成形性が良好となる点で好ましい。かかる容器においては、ポリアミド樹脂層に加えてさらにヒートシール層を有することが内容物を容易に密封できる点から好ましく、ヒートシール層とポリアミド樹脂層の双方を有する構成の熱成形用多層フィルムが好適な実施態様である。

【0063】本発明の熱成形用多層構造体の層構成は、ガスバリア性樹脂からなる層およびそれ以外の熱可塑性樹脂からなる層を有する以外に特に限定されるものではないが、ガスバリア性樹脂層と熱可塑性樹脂層との間に接着性樹脂層を有する構成が好ましいものとしてあげられる。

【0064】かかる接着性樹脂層に使用される樹脂は特に限定されるものではないが、ポリウレタン系、ポリエステル系一液型あるいは二液型硬化性接着剤、不飽和カルボン酸またはその無水物(無水マレイン酸など)をオレフィン系重合体または共重合体に共重合またはグラフト変性したもの(カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂)が、好適に用いられる。このような接着性樹脂層を設けることにより、層間接着性の優れた熱成形容器を得ることができる。

【0065】これらのうちでも、接着性樹脂がカルボン酸変性ポリオレフィン樹脂であることが、ガスバリア性樹脂層あるいは熱可塑性樹脂層との接着性、あるいはスクラップ回収時の相溶性の観点からより好ましい。かかるカルボン酸変性ポリエチレン系樹脂の例としては、ポリエチレン(低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE))、ポリプロピレン、共重合ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル(メチルエステル、またはエチルエステル)共重合体等をカルボン酸変性したものが挙げられる。

【0066】本発明の熱成形用多層構造体の構成については特に制限はない。必要であればガスバリア性樹脂層と他の熱可塑性樹脂層の間に接着性樹脂層を導入してもよい。また、成形時のバリや耳、あるいは成形不良品な

(8)

特開平11-198304

14

どを回収した回収層(リグライント層)を設けてもよい。その層構成の具体例としては本発明のガスバリア性樹脂をBAR、他の樹脂をAあるいはB、接着材層をAD、回収層をREGと表すと、A/BAR、A/AD/BAR、A/BAR/A、A/BAR/B、A/AD/BAR/B、A/AD/BAR/AD/A、A/AD/BAR/AD/B、A/REG/AD/BAR/AD/REG/A、A/AD/BAR/AD/BAR/AD/A等の構成が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0067】上記の多層構成の中でも、ガスバリア性樹脂からなる層の両面に他の熱可塑性樹脂からなる層を設ける構成が好ましく、その際両樹脂層間に接着剤層を有している構成がより好ましい。

【0068】本発明において用いられるアリルアルコール系重合体樹脂層の厚さは0.1~50 μ mの範囲に設定することが好ましい。より好ましくは0.2~40 μ m、さらに好ましくは0.5~30 μ mに設定するのが良く、1~25 μ mとするのが最適である。前記範囲を下回るときは、充分なガスバリア性が得られず、前記範囲を上回るときは、落下強度、耐衝撃性に劣る。また、熱成形用多層構造体の全体厚みは特に限定されるものではなく、フィルム状の薄いものでも、シート状の厚いものであってもよい。具体的には50~3000 μ m程度の厚さが例示され、好適には80~2000 μ mより好適には100~1500 μ mである。

【0069】かかる多層構造体の20℃、相対湿度65%における酸素透過量は、30ml/m²・day・atm以下であることが好ましく、より好ましくは10ml/m²・day・atm以下、更に好ましくは5ml/m²・day・atm以下、最適には1ml/m²・day・atm以下である。20℃、相対湿度65%における酸素透過量が前記値より大きい時には、高度なガスバリア性を要求される用途への使用に耐えない場合がある。

【0070】また、多層構造体の20℃、相対湿度100%RHにおける酸素透過量は、50ml/m²・day・atm以下であることが好ましく、より好ましくは30ml/m²・day・atm以下であり、更に好ましくは20ml/m²・day・atm以下であり、10ml/m²・day・atm以下にすることが一層好ましく、最適には1ml/m²・day・atm以下である。20℃、相対湿度100%RHにおける酸素透過量が前記値より大きい時には、高湿度下で、高度なガスバリア性を要求される用途への使用が困難となる。

【0071】上記のような酸素透過量あるいは透湿度の調節は、ガスバリア性樹脂を構成する樹脂の前記式

(1)におけるR¹及びR²を適宜選択する方法、立体規則性を調節する方法、共重合を施す方法、ガスバリア性樹脂からなる層の厚みを調整する方法およびガスバリア

50

15

性樹脂を構成する樹脂を延伸配向させる方法等を例示することができる。

【0072】本発明のガスバリア性樹脂と他の樹脂を多層化する方法については、特に限定されるものではないが、代表的な方法として、共押出成形法、ラミネート法、押出コート法および溶液コート法等が挙げられる。

【0073】共押出成形法により多層化する場合のガスバリア性樹脂層と組み合わせる樹脂としては前述の熱可塑性樹脂が挙げられるが、上記の樹脂のうちでもポリオレフィン類のような、本発明のガスバリア性樹脂との相溶性が悪い樹脂と多層化する場合には、通常、無水マレイン酸やアクリル酸等の反応性や極性を有する官能基で変性したポリオレフィンを接着性樹脂として用いることが好ましい。また、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネートのような、本発明のガスバリア性樹脂と比較的相溶性の良い樹脂と多層化する場合、接着性樹脂は必ずしも必要ではない。成形温度としては、通常150～300℃の範囲が好ましい。

【0074】溶液コート法による多層化の場合、本発明のガスバリア性樹脂を溶媒に溶解後、他の樹脂のフィルム、シート等にコートを行う。上記の溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メトキシメチルエタノール等の低級アルコール系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。ポリオレフィン類のような相溶性の悪い樹脂上に溶液コートする場合には、アンカーコート剤をあらかじめコートして、あるいは表面をコロナ処理してから溶液コートを行うことが好ましく、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート等の比較的相溶性の良い樹脂上の溶液コートする場合は直接溶液コートしてもよいし、コロナ処理やアンカーコート処理を施してから溶液コートしてもよい。

【0075】上述のような多層構造体から成形されてなる各種の熱成形容器は各種用途に用いられる。なかでも、ガスバリア性に優れるという本発明の樹脂組成物を用いることの優位性は、各種包装容器として用いられたときに大きく発揮される。食品、医薬品、農薬等、酸素の存在によって品質が悪化しやすいものの包装容器、例えばプリン、ゼリー、みそ等のカップとして特に好適である。

【0076】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例によって本発明は何ら限定されるものではない。なお、以下の合成例および比較例において特に断りのない限り、比率は重量比、「％」は「重量％」を意味する。また測定方法および評価方法は次の方法による。

【0077】(1) 固有粘度

m-クレゾール溶液についてオストワルド粘度計を用

(9)

特開平11-198304

16

い、30℃で測定した。

【0078】(2) ガラス移転点及び融点

ガラス移転点及び融点は、セイコー電子工業(株)製示差走査熱量計(DSC)RDC220/SSC5200H型を用い、JIS K7121に基づいて測定した。但し、温度の校正にはインジウムと鉛を用いた。尚、本発明でいう絶乾時のガラス移転点は、試料を前記JIS記載の方法にて、一旦200℃まで昇温した後、冷却速度30℃/分にてガラス移転点より約50℃低い温度まで冷却し、再び昇温速度10℃/分にて昇温して測定した値(2nd. Run)をいい、20℃、85%RHにおいて状態調節したときのガラス移転点は、十分に状態調節した後に直ちに試料を密封用パンに封入し、昇温速度10℃/分にて昇温して測定した値(1st. Run)をいう。更に本発明でいうガラス移転点は、前記JISでいう中間点ガラス転移温度(Tmg)をいい、また本発明でいう融点は、前記JISでいう融解ピーク温度(Tpm)をいう。

【0079】(3) 飽和吸湿率

ガスバリア性樹脂からなるフィルムを乾燥器にて80℃で、恒量に達するまで充分乾燥したときの重量(X)と20℃、65%RHにて充分状態調節したときの重量(Y)から式 $\{(Y-X)/Y\} \times 100 (\%)$ にて求めた。尚、ガスバリア層を含む多層フィルムの場合も同様にしてガスバリア層の飽和吸湿率を求めることができる。但し、積層フィルムを構成する熱可塑性樹脂が吸湿性のときは、当該熱可塑性樹脂の飽和吸湿率を別途求めた上で、ガスバリア層のみの飽和吸湿率を計算により求めることができる。

【0080】(4) 酸素透過量

MODERN CONTROLS INC. 製酸素透過量測定装置MOCONOX-TRAN2/20型を用い、20℃、65%RHおよび20℃、100%RHの条件でJIS K7126(等圧法)に記載の方法に準じて測定した。なお、本発明でいう酸素透過度は、単一の層からなるフィルムについて測定した場合には、任意の膜厚で測定した酸素透過量(単位: $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)を、膜厚20 μm での酸素透過量に換算した値(酸素透過度; $\text{ml} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)で示した。また熱成形用多層構造体を測定した場合にはそのような換算を施さない値、すなわち酸素透過量($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)をそのまま示した。さらに、熱成形容器の形態で測定した場合には、容器1個あたりの酸素透過量($\text{ml}/\text{container} \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)として示した。

【0081】(5) 透湿度

単一の層からなるフィルムについて測定した場合には、40℃、90%RHの条件でJIS Z0208の記載に従って測定し、膜厚を30 μm に換算した値($\text{g} \cdot 30\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)を算出した。また熱成形用多

50

(10)

特開平11-198304

17

18

層構造体を測定した場合にはそのような換算を施さない値 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) で示した。

【0082】(6)ヘイズ値

試料フィルムの一部を切り取り、シリコンオイルを塗布して、村上色彩研究所製HR-100を用い、JISK7105に従ってヘイズ値を測定した。

【0083】合成例1

アタクティックポリメタアリルアルコール (a-PMAAL) の合成

冷却器付き反応容器に水素化リチウムアルミニウム250重量部を仕込み、窒素置換し、N-メチルモルホリン3000部を添加した後、130℃に加熱し還流させた。これにアタクティックポリメチルメタクリレート600重量部とN-メチルモルホリン6000部からなる溶液を添加し、滴下終了後さらに4時間還流させた。その後、酢酸エチル1000重量部を滴下して未反応の水素化物を失活させ、さらに50%リン酸水溶液5000重量部を滴下した。冷却後、遠心分離により上澄みと固形分に分離した。得られた上澄みには蒸留水に加えポリマー(その1)を析出させた。また、得られた固形分には10000部のエタノールを加え、60℃、1時間加熱溶解してからガラスフィルターで濾過し、得られた濾液をエバポレーターにより濃縮した後、蒸留水に加えポリマー(その2)を析出させた。析出によって得られたポリマー(その1およびその2)を合わせて、100℃の蒸留水により煮沸することにより十分洗浄した後、真空乾燥してa-PMAAL380重量部を得た。

【0084】得られたa-PMAALの30℃、m-クレゾール中での固有粘度は0.77dl/gであった。また、真空乾燥したポリメタアリルアルコールを走査型示差熱分析計(DSC)で、窒素気流下、溶融急冷してから10℃/分の昇温速度で測定したところ、ガラス転移温度は75℃であり、結晶融解ピークは存在しなかった。また、20℃、85%RHにおいて状態調節したときのガラス転移温度は49℃であった。a-PMAALの各物性値を表1に示す。

【0085】こうして得られたa-PMAALをスクリー径が20mmの二軸押出機を装着した東洋精機製ラボプラストミルにより220℃で溶融押出してベレット化した。得られたベレットを用い、スクリー径が20mmの1軸押出機、および幅300mmでリップ間隙0.3mmのコートハンガーダイを装着した東洋精機製ラボプラストミルによりダイ温度220℃で単層製膜することにより厚さ20μmのa-PMAALのフィルムを得た。得られたフィルムは無色透明で、外観も良好であった。a-PMAALの各物性値、および得られたフィルムの吸湿率、酸素透過度、透湿度およびヘイズ値の測定結果を表1に示す。

【0086】合成例2

シンジオタクティックポリメタアリルアルコール (s-

PMAAL) の合成

合成例1で用いたアタクティックポリメチルメタクリレートの代わりにビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)サマリウムメチルを開始剤とし、トルエン中、0℃で重合することによって得られた、シンジオタクティックポリメチルメタクリレート(トリアッド表示でのタクシシティィー80%)を用いた以外は合成例1と同様にして、s-PMAALを得た。得られたs-PMAALのタクシシティィーを重DMSO中で¹³C-NMR測定により分析した結果、シンジオタクティシティィーはトリアッドで80%であった。また得られた樹脂を用いて合成例1と同様にしてフィルムを得て評価を行った。s-PMAALの各物性値、および得られたフィルムの吸湿率、酸素透過度、透湿度およびヘイズ値の測定結果を表1に示す。

【0087】合成例3

アイソタクティックポリメタアリルアルコール (i-PMAAL) の合成

合成例1で用いたアタクティックポリメチルメタクリレートの代わりに水素化リチウムアルミニウムを開始剤とし、ジエチルエーテル中、-78℃で重合することによって得られた、アイソタクティックポリメチルメタクリレート(トリアッド表示でのタクシシティィー93%)を用いた以外は合成例1と同様にして、i-PMAALを得た。得られたi-PMAALのタクシシティィーを重DMSO中で¹³C-NMR測定により分析した結果、シンジオタクティシティィーはトリアッドで90%であった。また得られた樹脂を用いて合成例1と同様にしてフィルムを得て評価を行った。i-PMAALの各物性値、および得られたフィルムの吸湿率、酸素透過度、透湿度およびヘイズ値の測定結果を表1に示す。

【0088】合成例4

アタクティックポリアリルアルコール (a-PAAL) の合成

合成例1で用いたアタクティックポリメチルメタクリレートの代わりにアゾビスイソブチロニトリルを触媒とし、トルエン中、80℃で重合することによって得られた、アタクティックポリエチルアクリレートをを用いた以外は合成例1と同様にして、a-PAALを得た。また得られた樹脂を用いて合成例1と同様にしてフィルムを得て評価を行った。a-PAALの各物性値、および得られたフィルムの吸湿率、酸素透過度、透湿度およびヘイズ値の測定結果を表1に示す。

【0089】合成例5

スチレン-メタアリルアルコールランダム共重合体 (ST-MAAL) の合成

合成例1で用いたアタクティックポリメチルメタクリレートの代わりにアゾビスイソブチロニトリルを触媒とし、トルエン中、80℃で重合することによって得られた、スチレン-メチルメタクリレートランダム共重合体

(11)

特開平11-198304

19

20

(スチレン含有率75モル%、メチルメタアクリレート含有率25モル%)を用いた以外は合成例1と同様にし、ST-MAAL(スチレン含有率75モル%、メタアリルアルコール含有率25モル%)を得た。また得られた樹脂を用いて合成例1と同様にフィルムを得て評価を行った。ST-MAALの各物性値、および得られたフィルムの吸湿率、酸素透過度、透湿度およびヘイズ値の測定結果を表1に示す。

【0090】参考例1

合成例1と同条件でエチレンービニルアルコール共重合体(エチレン含量32モル%、ケン化度99.5%)を単層製膜してフィルムを得て、評価を行った。結果を表1にまとめて示す。

【0091】参考例2

市販の二軸延伸ポリプロピレンフィルム(OPP、東セロ(株)製「トーセロOP U-1」、融点155℃、厚さ20μm)について、合成例1と同様の評価を行った。結果を表1にまとめて示す。

【0092】

【表1】

20

30

	樹脂種類	固有粘度 dl/g	ガラス転移点(℃) 20℃, 85%RH	吸湿率 %	酸素透過度 *1)		透湿度 *2)	ヘイズ	
					65%RH	100%RH		%	%
合成例1	a-PMAAL	0.77	49	2.3	0.03	0.1	0.35	0.3	
合成例2	a-PMAAL	1.01	48	2	0.02	0.07	0.2	0.5	
合成例3	t-PMAAL	0.87	47	1.5	0.02	0.08	0.08	1	
合成例4	a-PAAL	0.92	64	8.5	0.6	110	>100	0.4	
合成例5	ST-MAAL	0.95	85	0.7	80	80	20	0.4	
参考例1	EVOH	-	-	2	0.4	35	50	2	
参考例2	OPP	-	-	0	2100	2100	7	3	

*1) ml·20μm/m²·day·atm*2) g·30μm/m²·day

【0093】実施例1

合成例1で得られたペレットを中間層とし、ホモポリプロピレン(グラントポリマー製「J103」、MI=3.0g/10分(230℃、2160g荷重)、ピカット軟化点155℃)を内外層、無水マレイン酸変性ポリプロピレン(三井石油化学製「アドマーQF500」、MI=5.3g/10分(230℃、2160g荷重))を接着剤(AD)層とする構成で、T型ダイを備えた共押出機にて3層5層(PP/AD/a-PMAAL/AD/PP=400μ/20μ/20μ/20μ/400μ)で全体厚みが860μmの熱成形用シートを得た。得られたシートの酸素透過量を測定した結果を表2に示す。

【0094】こうして得られたシートを熱成形機(浅野製作所製)にてシート温度150℃にて、カップ形状

(12)

特開平11-198304

21

22

(金型形状70φ×70mm、絞り比S=1.0)に熱成形(圧空:5kg/cm²、プラグ:45φ×65mm、シンタックスフォーム、プラグ温度:150℃、金型温度:70℃を使用)を行った。得られた熱成形容器の酸素透過量を測定した結果を表2に示す。

【0085】実施例2、3、比較例1、2、3
実施例1において合成例1によって得られた樹脂を用いた代わりに合成例2(実施例2)、合成例3(実施例3)、合成例4(比較例1)、合成例5(比較例2)で得られた樹脂および参考例1で用いたのと同じEVOH(比較例3)を用いた他は実施例1と同様にして熱成形用シートを得て、熱成形を行い熱成形容器を得た。得られたシートおよび容器の評価結果を表2にまとめて示す。

【0096】実施例4
実施例1において、内外層として400μmの厚みのホモポリプロピレンを用いる代わりに、200μmの厚みのハイインパクトポリスチレン(HIPS)(出光石油化学製「出光スチロールET61」、MI=3g/10min(2160g荷重))を用いた以外は実施例1と同様にして熱成形用シートを得て、熱成形を行い熱成形容器を得た。得られたシートおよび容器の評価結果を表2に示す。

【0097】比較例4
実施例4において、合成例1によって得られた樹脂を用いた代わりに参考例1で用いたのと同じEVOHを用いた他は実施例4と同様にして熱成形用シートを得て、熱成形を行い熱成形容器を得た。得られたシートおよび容器の評価結果を表2に示す。

【0098】実施例5
合成例1で得られたペレットを中間層とし、ナイロン6(PA-6)(MI=7.2g/10分(230℃、2160g荷重)、宇部興産製「UBEナイロン1022B」)を内外層、無水マレイン酸変性ポリエチレン(MI=3.3g/10分(210℃、2160g荷重)、三井石油化学製「アドマーSF600」)を接着剤(AD)層とする構成で、T型ダイを備えた共押出機にて3種5層(PA-6/AD/a-PMAAL/AD/PA-6=50μ/5μ/20μ/5μ/50μ)で全体厚みが130μmの熱成形用フィルムを得た。得られた熱成形用フィルムの酸素透過度および透湿度を測定した結果を表2に示す。

【0099】こうして得られた熱成形用フィルムを熱成形機(マルチバック社製R530)にて、ヒーター板温度100℃にて1.5秒間加熱しフィルム温度を約85℃にして、金型形状(タテ:130mm、ヨコ:110mm、深さ:50mmの直方体形状、絞り比S=0.45)に圧縮空気(気圧5kgf/cm²)を用いて成形し、熱成形容器を得た。得られた熱成形容器の酸素透過量を測定した結果は表2に示す。

【0100】比較例5
実施例5において、合成例1によって得られた樹脂を用いた代わりに参考例1で用いたのと同じEVOHを用いた他は実施例5と同様にして熱成形用フィルムを得て、熱成形を行い熱成形容器を得た。得られた熱成形用フィルム、熱成形容器の評価結果は表2に示す。

【0101】
[表2]

	熱成形用多層構造体層構成(厚み) (μm)	熱成形用多層構造体評価		熱成形容器評価	
		酸素透過量 *1)		透湿度 *3)	
		65%RH	100%RH	65%RH	100%RH
実施例1	PP/AD/a-PMAAL/AD/PP(400/20/20/400)	0.03	0.1	-	<0.01
実施例2	PP/AD/s-PMAAL/AD/PP(400/20/20/400)	0.02	0.07	-	<0.01
実施例3	PP/AD/t-PMAAL/AD/PP(400/20/20/400)	0.02	0.06	-	<0.01
比較例1	PP/AD/a-PMAAL/AD/PP(400/20/20/400)	0.6	80	-	0.02
比較例2	PP/AD/ST-MAAL/AD/PP(400/20/20/400)	60	60	-	1.7
比較例3	PP/AD/EVOH/AD/PP(400/20/20/400)	0.4	31	-	0.01
実施例4	HIPS/AD/a-PMAAL/AD/HIPS(200/20/20/200)	0.03	0.1	-	<0.01
比較例4	HIPS/AD/EVOH/AD/HIPS(200/20/20/200)	0.4	27	-	0.01
実施例5	PA/AD/a-PMAAL/AD/PA(50/5/20/5/50)	0.03	0.1	0.6	<0.01
比較例5	PA/AD/EVOH/AD/PA(50/5/20/5/50)	0.4	28	40	0.01

*1) ml/m²·day·atm *2) ml/container·day·atm *3) g/m²·day

【0102】
【発明の効果】本発明の熱成形用多層構造体は、ガスバリア性、特に高湿度下におけるガスバリア性に優れ、かつ水蒸気バリア性、溶融成形性、透明性にも優れており、それを熱成形してなる熱成形容器は食品、薬品等の

BEST AVAILABLE COPY

(13)

特開平11-198304

24

容器として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 6 5 D 1/09

B 6 5 D 1/00

B

// B 2 9 K 29:00

B 2 9 L 9:00